

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschicht  
⑪ DE 30 33 074 A 1

⑤ Int. Cl. 3:  
B 05 D 7/22  
C 23 C 9/02

⑯ Aktenzeichen:  
⑰ Anmeldetag:  
⑲ Offenlegungstag:

P 30 33 074.8-45  
3. 9. 80  
2. 4. 81

Deutschlandseigentum

⑳ Unionspriorität: ⑯ ⑰ ⑲  
07.09.79 US 73539 31.10.79 US 89949

㉑ Erfinder:  
Baldi, Alfonso L., Wynnewood, Pa., US

㉒ Anmelder:  
Alloy Surfaces Co., Inc., Wilmington, Del., US

㉓ Vertreter:  
Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Wolff, H., Dipl.-Chem. Dr.jur.;  
Beil, H., Dr.jur., Rechtsanw., 6230 Frankfurt

㉔ Verfahren zur Diffusionsbeschichtung der Innenfläche von Hohlräumen

DE 30 33 074 A 1

COPY

BEIL, WOLFF & BEIL  
RECHTSANWÄLTE  
ADELONSTRASSE 58  
6230 FRANKFURT AM MAIN 80

3033074

- 2. Sep. 1980

23 088

D/wl

Alloy Surfaces Company, Inc.  
Wilmington, Delaware, V.St.A.

Verfahren zur Diffusionsbeschichtung der Innenfläche  
von Hohlräumen

Patentansprüche:

(1.)

Verfahren zur Diffusionsbeschichtung der Innenfläche  
einer Höhlung in einem metallischen Werkstück, wobei  
diese Höhlung nur durch eine Passage von weniger als  
etwa 5 mm Breite zugänglich ist, dadurch gekennzeich-  
net, dass man eine im wesentlichen gleichmässige  
Schicht von Teilchen, die im wesentlichen aus dem  
gesamten, in die Oberfläche zu diffundierenden Metall  
bestehen, auf die Innenfläche appliziert und auf das  
so behandelte Werkstück eine Diffusionsbeschichtungs-

ORIGINAL INSPECTED

130014/10.8.7

COPY

temperatur einwirken lässt, während die Höhlung durch die Passage einer Diffusionsbeschichtungsatmosphäre ausgesetzt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Passage weniger als 2 mm breit ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchenschicht aus einer Schicht einer Dispersion der Teilchen in einem Bindemittel besteht, das bei der Diffusionsbeschichtungstemperatur abgetrieben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die im wesentlichen gleichmässige Schicht appliziert, indem man zunächst eine Schicht einer beweglichen Dispersion der Metallteilchen in einer Lösung eines organischen Binders in einem flüssigen Lösungsmittel appliziert und dann Beschichtungsmasse derart herausdrängt, dass die gewünschte, im wesentlicher gleichmässige Schicht zurückbleibt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Binder ein Acrylharz verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionsbeschichtungsatmosphäre eine Atmosphäre ist, die durch einen Verstärker in Kontakt mit dem Diffusionsmetall bei Diffusionsbeschichtungstemperatur entsteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück aus einer hochtemperaturfesten Legierung besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als diffundierendes Metall Aluminium oder Chrom oder Gemische der beiden verwendet, die mehr als die doppelte Gewichtsmenge Aluminium zu Chrom, bezogen auf das Gewicht, enthalten.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück eine Schaufel eines Düsenmotors ist und die Höhlung aus einem Kühlgang im Inneren der Schaufel besteht.
10. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Herausdrängen erfolgt, indem man einen Gasstrom gegen die bewegliche Beschichtungsmasse richtet derart, dass verdickte Teile der Beschichtung durch die Passage hinausbefördert werden.
11. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Herausdrängen erfolgt, indem man an der Passage Unterdruck anlegt, um die verdickten Teile des Überzugs abzusaugen.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Diffusionsbeschichtung des Inneren eines hohlen Werkstücks, wobei dieser Innenraum nur durch eine verengte Passage zugänglich ist.

Eine derartige Beschichtung ist beispielsweise erstrebenswert um die Festigkeiten des Werkstück gegen Korrosion zu erhöhen. Wie z.B. in den US-PSS 4 132 816 und 4 148 275 beschrieben, benötigen Schaufeln und Flügel von Düsenmotoren mit inneren Kühlkanälen häufig die Diffusionsbeschichtung der Oberflächen dieser Kanäle, um ihre Resistenz gegen den Angriff durch die heißen Verbrennungsprodukte, denen sie ausgesetzt werden, zu erhöhen. In den genannten Patentschriften wird vorgeschlag die Beschichtung zu bewirken, indem man ein gasförmiges, speziell formuliertes Diffusionsbeschichtungsgemisch durch die zu beschichtenden Passagen presst, während das Werkstück auf Diffusionsbeschichtungstemperatur erhitzt ist.

Ziel vorliegender Erfindung ist die Bereitstellung eines neuen Verfahrens zur Diffusionsbeschichtung bei verengten Zugangspassagen. Dabei sollen die verengten Passagen sehr gleichmäss beschichtet werden, ohne dass verstärkte Zirkulation durch die Passagen erforderlich ist.

In den die Erfindung zusätzlich zur vorliegenden Beschreibung erläuternden Zeichnungen zeigen

Figur 1 einen Querschnitt einer Diffusionsbeschichtungsanlage zur Ausführung der Erfindung und

Figur 2 einen ähnlichen Schnitt durch eine modifizierte Anordnung gemäss der Erfindung.

Erfindungsgemäss wird die Diffusionsbeschichtung der Innenfläche eines Hohlraums in einem metallischen Werkstück, wobei dieser Hohlraum nur durch eine Passage von weniger als etwa 5 Breite zugänglich ist, leicht bewirkt, indem man auf die Inne

130014/1087

COPY

fläche eine im wesentlichen gleichmässige Schicht von Teilchen appliziert, welche im wesentlichen aus dem gesamten, in die Fläche zu diffundierenden Metall bestehen, und das so behandelte Werkstück dann einer Diffusionsbeschichtungstemperatur unterwirft, während der Hohlraum durch die Passage einer Diffusionsbeschichtungsatmosphäre ausgesetzt ist.

Die Teilchenschicht wird zweckmässig appliziert in Form einer Schicht einer Dispersion der Teilchen in einem Bindemittel, das bei Diffusionsbeschichtungstemperaturen abgetrieben wird. Man kann eine wässrige Dispersion von Aluminiumteilchen, wie in der US-PS 3 318 716 beschrieben, verwenden, vorzugsweise werden jedoch Dispersionsträger verwendet, in denen auch schwerere Metalle wie Chrom einigermassen gleichmässig dispergiert werden können. Eine 1- bis 10 Gew.%ige Lösung eines Acrylharzes wie Ethylmethacrylat in Methylchloroform ergibt ein sehr geeignetes Dispersionsmedium, in dem Chrompulver, Aluminiumpulver oder Gemische dieser Pulver und andere Metalle wie Kobaltpulver mit Teilchengrössen bis zu etwa 150 Mikron leicht suspendiert werden können unter Bildung einer einigermassen gleichmässigen beweglichen Suspension, die sich während der etwa einen Minute, die benötigt wird, um die Suspension zu applizieren und als gleichmässigen Überzug zu verteilen, nicht erheblich absetzt.

Ein Absetzen kann verlangsamt werden, indem man im Suspensionsträger eine langkettige Säure wie z.B. eine aliphatische C<sub>12</sub>- bis C<sub>50</sub>-Säure oder ein Copolymer aus Ethylen und Acrylsäure löst, vergleiche die US-PS 4 208 357.

Bereits nur etwa 0,3 bis etwa 0,5 Gew.% eines solchen Additivs sind sehr hilfreich. Auch niederschäumende nicht-ionische Ober-

- 6 -

flächenaktive wie Polyethoxyäther linearer Alkohole wie Cetylalkohol oder eines Alkylphenols können in Mengen von nur 0,1 bis 0,3 Gew.% eingesetzt werden, um das Absetzen der suspendierten Teilchen zu verlangsamen.

Bei den sehr engen Passagen, die erfundungsgemäss vorliegen, verteilen sich die beweglichen Beschichtungsdispersionen nicht zu gleichmässigen Schichten, sondern sie bilden aufgrund von Oberflächeneffekten übermässige Dicken aus. Eine Passage von etwa 1 mm Durchmesser wird so im allgemeinen vollständig durch die bewegliche Dispersion ausgefüllt. Es ist daher erforderlich überschüssige Dispersion auszudrängen, indem man Unterdruck an die Höhlungsöffnung anlegt, um Gas in raschem Strom abzusaugen das die Dispersion bis auf eine zurückbleibende dünne und nahezu gleichmässige Schicht mit sich führt. Unterdruck einer einfachen Wasserstrahlpumpe oder einer Saugpumpe für etwa 1/10 Atmosphäre oder weniger ist angemessen.

Besitzt die Passage, deren Überzug zu nivellieren ist, getrennte Ausgänge an gegenüberliegenden Enden, so erfolgt die gleichmässige Verteilung leicht, indem man einen Druckluftstrom in eine der Austrittsöffnungen leitet. Ein durch Luftdruck von  $2 \text{ kg/cm}^2$  angetriebener Strom ist ausreichend wirksam.

Die überschüssige Dispersion kann auch durch Zentrifugalkräfte herausgedrängt werden. Beim Zentrifugieren des zu stark beschichteten Werkstücks in einer Zentrifuge bei etwa 10- bis 20-facher Schwerkraftwirkung während wenigen Sekunden erfolgt gute Nivellierung, wenn die Zentrifugalkraft z.B. longitudinal einer gefüllten Passage gerichtet ist. Bei komplizierten Formen kann es notwendig sein, das Werkstück stufenweise zu zentrifugieren, wobei in jeder Stufe die Lage verändert wird.

Beispiel 1

-7-

In eine kurze Muffelkammer 10 gemäss Figur 1 wird eine 12,5 mm dicke Schicht 12 eines aluminisierenden Diffusionspulvergemischs gegossen, dann wird ein perforiertes Flush-Rohr 14 auf das Gemisch gelegt, worauf eine weitere, 50 mm dicke Schicht 16 des Gemischs zur Bedeckung des perforierten Rohrs eingefüllt wird . . .

Die Muffelkammer und das Rohr bestehen aus "Inconel 600", das Gemisch besitzt folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

Aluminiumpulver, etwa 40 Mikron Teilchengrösse	15 %
Tonerdepulver, etwa 200 bis 300 Mikron Teilchengrösse	85 %
$\text{NH}_4\text{Cl}$ -Pulver	3/4 %, bezogen auf $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Das Rohr 14 verläuft in Längsrichtung der Kammer hin und her, wobei die Abstände zwischen den einzelnen Rohrlängen etwa 38 mm betragen, die Perforierungen sind 1,6 mm gross. Es ist verbunden mit einer unperforierten Zuleitung 18, die aus der Muffelkammer hinausführt zu einer Argonquelle. Die Wandöffnung, durch die die Leitung 18 geführt ist, kann verschlossen werden durch Schweißung oder mit verdichtetem Pulver oder Fasern, damit ein Überdruck in Inneren der Muffel entstehen kann. Geeignet sind sehr feine Tonerde oder Keramikfasern.

An kräftigen Nickeldrähten 22, die am oberen Rand der Seitenwände der Kammer befestigt sind, sind mehrere Blöcke 20 aus Nickellegierung mit 7 % Aluminium, 14,5 % Molybdän und 7 %

130014/1087

COPY

ORIGINAL INSPECTED

Wolfram, wobei der Rest im wesentlichen aus Nickel besteht. Jeder Block ist etwa 25 mm hoch und besitzt eine zylindrische Bohrung 24 im Zentrum, die etwa 584  $\mu\text{m}$  Durchmesser hat und durch die Gesamthöhe des Blocks verläuft.

Ferner befindet sich in der Muffel ein Thermoelement 30 in einer Kleinkammer 32, die an eine Innenwand angeschweisst ist und sich durch ein Loch in der Wand nach aussen erstreckt.

Bevor die Blöcke 20 in die Muffel gebracht werden, werden zunächst die Passagen 24 mit einer Dispersion aus 30 g Aluminiumpulver von 0,044 mm Teilchengrösse in 40 ml einer 5 Gew.%igen Lösung von Polyethylacrylat-Harz in Methylchloroform gefüllt. Dann wird sofort eine Saugvorrichtung an einem Ende der Öffnung 24 angebracht, um überschüssige Dispersion abzusaugen. Die so behandelten Blöcke werden wenige Minuten stehengelassen, damit sich die zurückgebliebene Überzugsmasse verfestigt.

Die Aussenseite der Blöcke wird dann bestrichen mit einer Schicht von  $10 \text{ mg/cm}^2$  einer <sup>2</sup>Abdeck-aufschlämmung aus Ni<sub>3</sub>Al-Pulver gemäss US-PS 3 801 357, dann wird der Überzug trocknen gelassen

Nach der Beladung wird die Muffelkammer 10 mit einem Deckel 36 abgedeckt, der ebenfalls mit Asbestfasern halbdicht abgedichtet werden kann. Die geschlossene Kammer wird in eine Aussenmuffel gestellt, die dann unter einen Ofen gemäss US-PS 3 801 357 gelangt, auf 1038 °C erhitzt und 9 Std. bei dieser Temperatur gehalten wird, während Argon mit solcher Geschwindigkeit dem perforierten Rohr zugeführt wird, dass man etwa 1 Std. benötigt um ein Argonvolumen entsprechend dem Kamervolumen einzuführen

- 3 -

Dann wird der Ofen abgeschaltet, von der äusseren Muffel weggehoben und die Muffeln werden abkühlen gelassen. Die Muffelkammer 10 wird nach ausreichender Abkühlung geöffnet, die Blöcke 20 werden entnommen und die <sup>Ab-</sup>deckschicht wird entfernt. Sie zeigen ein sehr gleichmässig aluminiertes Gehäuse von etwa 51  $\mu$ m Dicke über die gesamte Innenfläche der Passage 24. Diese benötigt keine Reinigung ausser dem Hindurchblasen von Luft, um Asche zu beseitigen, und dem Ausspülen von restlichem Halogenid mit Wasser.

Man erzielt gleiche Ergebnisse, wenn man die Blöcke 1,6 oder 51 mm vom oberen Ende der Schicht 16 entfernt hält, oder wenn man sie so in der Muffelkammer 10 anordnet, dass die Passagen horizontal verlaufen. Bei dieser Anordnung können die Blöcke einfach auf die Schicht 16 gelegt werden, so dass man keine spezielle Aufhängung benötigt.

Es ist nicht notwendig, die den Verstärker enthaltende Atmosphäre gemäss der Vorschrift der US-PS 4 148 275 durch die enge Passage 24 zu treiben, noch muss man komplizierte Verstärker mit spezieller Eindringung der in der US-PS 4 132 816 verwendeten Art einsetzen. Jedoch sind solche komplexen Verstärker oder Verstärker aus Fluoriden im allgemeinen auch im erfindungsgemässen Verfahren wirksam.

#### Beispiel 2

In diesem Beispiel wird eine Reihe von Düsenmotorschaufeln mit inneren Kühlkanälen bearbeitet. Die Kanalwände werden stark chromaluminiert, während die Flügelkörperoberflächen schwach chromaluminiert werden und die Wurzeln wenig oder keinen Aussenüberzug erhalten. Ein solcher Flügel 120 wird in Figur 2 schematisch wiedergegeben. Er besitzt eine Anzahl Passagen 124, die sich über die gesamte Länge des Flügel-

- 18 -

körpers 120 von der Spitze 123 bis zur gegenüberliegenden Fläche des Befestigungsfangs 125 erstrecken. An den äussersten Enden haben die Passagen einen Querschnitt von etwa 25 bis 51  $\mu\text{m}$ , die Innenbereiche besitzen einen etwas grösseren Querschnitt.

Die Flügel aus B-1900-Legierung werden gereinigt durch mildes Strahlen mit feinem Aluminiumgrieß, gefolgt von einer Entfettung. Dann wird in die Kühlpassagen mit Hilfe einer medizinischen Tropffvorrichtung eine Suspension von 40 g Aluminiumpulver von 0,044 mm Teilchengrösse und 5 g Chrompulver von 0,044 mm Teilchengrösse in 50 ml einer 7 Gew.%igen Lösung von Methylmethacrylatharz und einer 0,5 Gew.%igen von Stearinsäure in Methylchloroform eingefüllt. Dann wird sofort das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe an jedes Ende jeder Passage für wenige Sekunden angelegt, dann werden die Flügel stehen gelassen, damit die resolische Suspension in den Hohlräumen trocknen kann. Überschüssige Suspension an der Aussenfläche der Flügel wird mit Hilfe eines Tuchs beseitigt, das mit wenig Methylchloroform befeuchtet ist und eine Gruppe so vorbereiteter Flügel wird in die vorgängig bereitgestellte Muffelkammer 110 eingeführt. Diese Kammer entspricht der Kammer 10, besteht jedoch aus nicht-rostendem Stahl Nr. 304; ferner sind Träger 135 an den Stirnwänden angeschweißt. Die Stäbe 137 tragen, welche die Kammlänge überspannen. Die Flügel werden zwischen diese Vorrichtungen gesetzt so, dass sie die Flügelkörper 121 nach unten erstrecken und die Flansche 120 von den Stäben getragen werden. Die Stäbe können aus unlegiertem Stahl bestehen, der vorgängig stark aluminiert wurde, und können z.B. einen durch Diffusion aluminierten Mantel von mindestens etwa 25  $\mu\text{m}$  aufweisen mit einem maximalen Aluminiumgehalt von mindestens etwa 35 % im Mantel.

- M -

Ausser der Ausstattung mit den aluminierten Stäben ist die Kammer 110 ausgestattet mit den Schichten 112 und 116 mit gleicher Zusammensetzung wie die Schichten 12 und 16. Nach dem Einsetzen der Flügel wird die Kammer in eine Aussenmuffel gestellt und auf 1066 °C erhitzt, während durch das perforierte Rohr 114 ein langsamer Wasserstoffstrom in solcher Menge zugeführt wird, dass man etwa 1/2 Std. benötigt, um die dem Kammervolumen entsprechende Wasserstoffmenge einzuleiten. Vor Beginn der Erhitzung wird der Wasserstoffstrom vorübergehend beschleunigt, um vorhergegangene Atmosphäre in der Kammer wirksamer durch Wasserstoff zu ersetzen.

Die Temperatur von 1066 °C wird 8 1/2 Std. aufrecht erhalten, dann wird die Kammer abgekühlt. Nach hinreichender Abkühlung wird die Wasserstoffatmosphäre durch Argon ersetzt und die Kammer wird geöffnet. Die Innenflächen der Passagen in den Flügeln zeigen einen extrem gleichmässigen aluminierten Mantel von etwa 51 bis 58,5 µm Dicke. Die Flügelkörperoberflächen besitzen einen aluminierten Mantel, der etwa halb so dick ist, die Flügelwurzel 126 zeigt einen nur 10 µm dicken Überzug.

Am Flansch 125 ist die untere Fläche etwa in gleichem Ausmass wie die Körperoberfläche aluminiert, die obere Fläche ist etwa in gleichem Ausmass wie die Wurzel aluminiert. Die aluminierte untere Fläche zeigt keinen Rückgang des Aluminiumgehalts dort, wo sie auf den Stäben 137 ruhte. Im Gegensatz scheint es, dass die stark aluminierten Staboberflächen beitragen zur Aluminierung der oberen Teile des Flügelkörpers und des Flansches, und damit den grösseren Abstand dieser Flächen vom Pulver 116 ausgleichen.

- 12.

Die unterschiedlichen Abstände der einzelnen Passagenteile vom Pulver 116 scheinen keinen signifikanten Einfluss zu haben insofern, als das in die Passagenflächen zu diffundierende Metall sich <sup>schon</sup> an diesen Flächen befindet. Die Diffusion erfolgt relativ rasch, wenn eine Diffusionsatmosphäre diese Flächen nach einer Passage von 10 bis 15 cm oder mehr erreicht. Eine solche Atmosphäre muss nur aus einem verdampften Diffusionsverstärker wie einem Halogen oder einer Halogenverbindung bestehen, jedoch wird die Wirkung einer derartigen Atmosphäre verbessert, wenn sie auch ein Halogenid des zu diffundierenden Metalls enthält. Eine solche verbesserte Atmosphäre ist die übliche Atmosphäre, die während der Diffusionsbeschichtung entsteht, und die Pulver 12, 16, 112 und 116 sind herkömmliche Pulver zur Diffusionsbeschichtung.

Das Chrom, das zusammen mit dem Aluminium in der Dispersion vorliegt, die auf die Innenräume appliziert wird, diffundiert in die Passagenflächen zusammen mit dem Aluminium und verbessert die Korrosionsbeständigkeit dieser Flächen. Der Chromanteil kann erhöht werden und das Aluminium kann vollständig weggelassen werden, so dass man anstelle einer aluminierten oder chromaluminierten Oberfläche eine chromierte Fläche erhält. Die Chrom- und Aluminiumteilchen können gegebenenfalls vorliegen, oder man kann Gemische der beiden Metalle verwenden.

Bei der Diffusionsbeschichtung von Superlegierungen auf Nickelbasis mit Aluminium ist vorzugsweise der Aluminiumgehalt der Aluminium/Chromdispersionen mehr als doppelt so gross wie der Chromgehalt.

- 13 -

Die Metallteilchen in den Metalldispersionen sollten nicht mehr als etwa 76 und vorzugsweise nicht mehr als 51  $\mu\text{m}$  gross sein, damit die Kanalwände, in die sie diffundiert werden, sehr glatt bleiben.

Die Wärmezufuhr sollte mindestens so lange aufrechterhalten werden, bis sämtliche Teilchen des Dispersionsmetalls in die Hohlraumflächen diffundiert sind. Dadurch bleiben die <sup>und</sup> Flächen rein sind ohne weitere Behandlung dienstbereit. Besteht das zu beschichtende Werkstück aus einer Superlegierung auf Nickelbasis und ist das einzudiffundierende Metall Aluminium, Chrom oder ein Gemisch der beiden, so benötigt man mindestens etwa 2 Std. pro 2,5  $\mu\text{m}$  dispergiertem Metall bei einer Diffusion bei 982  $^{\circ}\text{C}$ , wobei die Zeiten etwas kürzer sein können, wenn nur Aluminium als diffundierendes Metall vorliegt. Zusätzlich oder anstelle von Aluminium und/oder Chrom können Silicium, Kobalt, Eisen und andere Metalle zur Herstellung von Diffusionsbeschichtungen verwendet werden. Einige Metallkombinationen beschichten jedoch bekanntlich sehr schlecht oder gar nicht.

Werkstücke aus Superlegierung auf Kobaltbasis benötigen etwa die doppelte Diffusionszeit, verglichen mit Superlegierungen auf Nickelbasis, hingegen brauchen Eisenlegierungen wie "RA 330" und "Incoloy 800" weniger Zeit als die Superlegierungen auf Nickelbasis. Ein Flügel aus Superlegierung "MAR M 509" auf Kobaltbasis mit Kühlkanälen zeigt nach Behandlung gemäss Beispiel 2, jedoch unter 20ständiger Erhitzung auf 1093  $^{\circ}\text{C}$ , ausgezeichnete Ergebnisse.

-14-

Beispiel 3

Düsensmotorflügel für die erste heisse Stufe aus Nickellegierung IN 100 mit Kühlkanälen von etwa  $762 \mu\text{m}$  Durchmesser werden nach der Vorschrift von Beispiel 2 behandelt, jedoch mit folgenden Abweichungen:

- (a) das Pulver am Boden der Muffel ist ein chromhaltiges Pulvergemisch aus 20 % ultrafeinem Chrompulver (Teilchengrösse weniger als 20 Mikron), 80 % Tonerde von weniger als 0,044 mm Teilchengrösse und 1 % Ammoniumbromid, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Chrom und Tonerde.
- (b) Die Beschichtungsmasse ist eine Dispersion von 15 g des ultrafeinen Chroms in 20 ml der Bindemittellösung gemäss Beispiel 1.
- (c) Die Flügel werden horizontal etwa 2,5 cm über dem Pulver auf dem Muffelboden gehalten.
- (d) Der Deckel der inneren Muffelkammer ist lose aufgelegt, ohne dass eine Abdichtung versucht wurde.
- (e) Die Stäbe 137 bestehen aus chromiertem Inconel 600.
- (f) Die Diffusionsbeschichtung erfolgte bei  $1093^{\circ}\text{C}$  während 15 Std., der Wasserstoffzustrom in die innere Muffelkammer wird abgebrochen, sobald diese Temperatur erreicht ist und ein Argonstrom wird eingeleitet, sobald die Temperatur beim Abkühlen  $149^{\circ}\text{C}$  erreicht hat.
- (g) In der äusseren Muffel wird ein langsamer Wasserstoffstrom während der Erhitzung aufrechterhalten, jedoch abgebrochen, sobald Argon in die innere Muffel gelangt.

Sowohl die Aussenflächen der Flügel wie die Flächen der Kühlkanäle sind sehr wirksam und gleichmässig chromiert. Das Pulver auf dem Boden der Muffel muss nicht die gleichen Metallbestandteile enthalten wie das in die Passagen eingeführte Pulver. Verwendet man Chrom als einziges Metall im in die Passagen eingeführten Pulver und Aluminium als einziges Metall in dem auf dem Muffelboden befindlichen Pulver, so werden die Passagen chromiert, während die Aussenseite des Werkstücks aluminiert wird. Wenig Aluminium kann im chromierten Mantel der Passagen auftreten, insbesondere bei längerer Diffusionsbehandlung. Aluminium und Chrom können auch umgekehrt vorgeschen werden.

Werden in dem auf dem Boden der Muffel befindlichen Pulver alle Metallteilchen weggelassen, so scheint sich die Bildung der Diffusionsschicht auf den Hohlraumflächen zu verlangsamen, jedoch wird weiterhin eine gute Aluminierung, Chromierung oder Chromaluminierung erzielt.

Wichtig ist, dass das erfindungsgemäss Verfahren ausgeführt wird unter Zuleitung eines Flush-Gases, das durch das perforierte Rohr 14 oder 114 strömt. Wenig Flushen hilft bereits, um Dämpfe zu entfernen, die bei der Zersetzung des Bindemittels entstehen, das man zum Festhalten der Metallschicht verwendet; sobald jedoch die Muffelkammer beim Aufheizen etwa 316 °C erreicht hat, kann das Flushen unterbrochen werden. Ist die Muffelkammer von einer weiteren Muffel mit eng kontrollierter Atmosphäre umgeben, z.B. wenn ein Wasserstoff- oder Argonstrom oder ein Strom eines anderen Inertgases nur durch die äussere Muffelkammer geführt wird, so muss das Flushen der inneren Muffelkammer nicht wieder aufgenommen werden, ausgenommen dann, wenn die Atmosphäre der äusseren Muffel aus Wasserstoff oder

einem anderen brennbaren Gas besteht. In diesem Fall ist es zweckmässig, ein Inertgas durch innere und äussere Muffel zu führen, um brennbare Gase vor dem Offnen der Muffeln zu beseitigen.

Während der Verweilzeit bei Diffusionsbeschichtungstemperatur sollte des Flushen der inneren Muffel nicht so rasch vor sich gehen, dass zu viel Aktivator aus dieser Atmosphäre ausgespül wird. Der im Pulver auf dem Muffelboden befindliche Aktivator wird gesamthaft in Dampf überführt, sobald das Pulver auf etwa 371 °C erhitzt ist, und nach dieser Verdampfung sollte das Flush-Gas nicht schneller zugeführt werden, als zum Ausgleich des Volumens im inneren Muffelraum erforderlich, beim Zustrom während einer Zeit entsprechend etwa 1/20 der Diffusionsbeschichtungszeit. Die Flushwirkung ist nicht vollständig, besonders bei einem leichten Gas wie Wasserstoff, so dass bei einer derartigen Maximalströmung immer noch gewisse Aktivatormengen am Ende der Erhitzungszeit vorhanden sind. Als Verstärker kann jedes Halogen oder jede Halogenverbindung, die bei der Diffusionsbeschichtungstemperatur verdampft wird, verwendet werden. Erfolgt die Diffusion bei relativ niedrigen Temperaturen wie z.B. 870 °C oder weniger, so stellt Aluminiumchlorid einen sehr empfehlenswerten Verstärker dar, insbesondere wenn Aluminium in ein Werkstück einzudiffundieren ist. Andere Verstärker (die auch als Aktivatoren bezeichnet werden) sind in der US-PS 3 764 371 aufgeführt.

Das Lösungsmittel Methylchloroform der Beispiele 1 und 2 kann durch andere Lösungsmittel wie Methylethylketon, Chloroform, Toluol, Isopropylalkohol oder dergleichen ersetzt werden. Methylchloroform ist jedoch ein besonders sicheres Material,

da es nicht brennbar ist und die Gesundheitsrisiken niedrig sind. Bei wasserlöslichen Bindern kann auch Wasser als Lösungsmittel verwendet werden, jedoch ist es im allgemeinen nicht zweckmäßig, feinteilige Metallteilchen längere Zeit mit Wasser in Berührung zu halten.

Andere Acrylharze, die wirksame Binder ergeben, sind Methylmethacrylat und die verschiedenen polymeren Acryl- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, ferner Polyacrylsäure und Gemische oder Copolymeren der Monomeren, aus denen diese gebildet werden. Weitere brauchbare Binder sind Colophonium, Polyethylen, Polystyrol, Methylcellulose und sogar Dimethylsilikonöle. Die Acrylharze werden die durch Diffusionswärme sehr sauber abgetrieben, einige Bindemittel können jedoch etwas Kohlenstoff zurücklassen, der in die Oberfläche des Werkstücks diffundiert.

Die Stäbe 137 gemäß Figur 2 haben vorzugsweise eine stark chromierte Oberfläche, wenn der Hohlraum des Werkstücks chromiert werden soll. Ebenso sind bei der Diffusionsbeschichtung von Werkstücken mit Zink, Kobalt oder anderen Metallen diese Stäbe oder andere, das Werkstück berührende Flächen vorzugsweise entsprechend vorbeschichtet.

Die Pulver 12 und 16 müssen sich nicht auf dem Kammerboden befinden, sondern sie können auch in Körben unterhalb oder sogar oberhalb der Werkstücke gehalten werden. Die durch diese Pulver erzeugten Dämpfe besitzen eine Reichweite von bis zu 30 cm, und wenn die Innenmuffel während der Verweilzeit bei Diffusionstemperatur nicht geflusht wird, so entstehen sogar noch weiter vom nächstgelegenen Pulver gute Diffusionsbeschichtungen. Ein leicht verdampfendes Metallhalogenid wie Aluminiumchlorid kann auch als Dampf, den das

- 18 -

Flush-Gas mitführt, in die innere Muffel eingeführt werden, wobei dann nur in den feinen Passagen Pulver vorhanden ist.

Einige Substrate wie z.B. altershärtende nicht-rostende Stähle nehmen keine gleichmässigen Diffusionsschichten an, insbesonde wenn die Diffusion bei niedrigen Temperaturen ausgeführt wird. Bei Temperaturen von 650 °C oder weniger erhalten solche Beschichtungen eine recht rauhe Oberfläche. Die Gleichmässigkeit der Beschichtung wird verbessert durch Vorplättieren mit Nickel oder Kobalt in einer Dicke von nicht mehr als etwa 2,5

Eine derartige Verbesserung bezüglich Gleichmässigkeit und Glätte erzielt man bei Beschichtungen generell, nicht nur in engen Passagen, wie die folgenden Beispiele zeigen.

#### Beispiel 4

Eine Gruppe Kompressorschaufeln aus AM 355 von mindestens etwa 14,3 mm Breite, 51 mm Länge und etwa 762  $\mu\text{m}$  Dicke für einen J-85-Düsenmotor wird gereinigt, indem man die Schaufeln 1 Min. einer anodischen Behandlung bei 0,55 A/cm<sup>2</sup> in einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat (7,5 g/l) und Natriumhydroxid (7,5 g/l) von 71 bis 82 °C aussetzt, dann wird mit Wasser gespült und in 18 %ige Salzsäure eingetaucht.

Nach der Reinigung zeigten diese Schaufeln eine Oberflächenaufrauhung von  $431$  bis  $508 \cdot 10^{-6}$  mm. Sie wurden 4 min elektroplättiert durch Anlegen eines langen Magneten an die Wurzeln einer Reihe einzelner Schaufeln, wobei die Flügelkörper so gehaltenen in eine Lösung von  $426$  g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 70 ml konzentrierter Salzsäure, aufgefüllt mit Wasser auf 1 Liter, eingetaucht wurden und der Magnet als Kathode in Bezug auf eine Nickel-anode geschaltet war, die in die gleiche Lösung eintauchte.

-19-

Die Stromdichte der Kathode betrug  $0,55 \text{ A/cm}^2$  und die Bad-temperatur etwa  $27^\circ\text{C}$ .

Die Elektrolyse wurde dann beendet, die platierten Schaufeln wurden mit Wasser gespült, getrocknet und untersucht. Man beobachtete einen glänzenden Überzug über den gesamten Flügelkörperflächen der Schaufeln, und im Schnitt zeigte sich eine Dicke der Nickelplattierung von etwa 1 bis  $2,3 \mu\text{m}$ . Die getrockneten Schaufeln wurden dann in eine Muffel zur Diffusionsbeschichtung aus unlegiertem Stahl gepackt, die vorher zum Aluminieren verwendet worden war. Die Packung erfolgte mit einem Pulver folgender gewichtsmässigen Zusammensetzung:

Aluminiumpulver, Teilchengrösse etwa 10 Mikron	20 Teile
Tonerdepulver, kleiner als $0,044 \text{ mm}$	79,7 Teile
wasserfreies Aluminiumchlorid	0,3 Teile

Aluminium und Tonerde bildeten ein Gemisch, das zuvor als aluminierende Packung verwendet worden war.

Die gepackte Muffel wurde dann in eine Aussenmuffel gemäss US-PS 3 801 357 gestellt und unter der Badwirkung von Wasserstoff erhitzt auf eine Packungstemperatur von  $454$  bis  $466^\circ\text{C}$ , die durch ein in die Packung eingeführtes Thermoelement gemessen wurde. Die Temperatur wurde 25 Std. beibehalten, dann wurden die Muffeln abkühlen gelassen und die Schaufeln entnommen. Sie zeigten danach eine Oberflächenaufrauhung von etwa  $609$  bis etwa  $762 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$  und ein sehr gutes Aussehen.

Eine Schaufel wurde durchschnitten und mikroskopisch untersucht. Sie besass einen durchschnittlichen Aluminid-Mantel

-20-

von etwa 10  $\mu\text{m}$ , wobei die Aussenschicht des Mantels einen hohen Nickelgehalt aufwies, der sich auf etwa 1/5 der Manteltiefe erstreckte. Ein Salzsprühtest zeigte etwas bessere Korrosionsbeständigkeit dieser Schaufeln im Vergleich zu Schaufeln, die ohne Nickelplattierung aluminiert worden waren. Die Dehnbarkeit war mit und ohne Nickelplattierung etwa gleich, wie bei Deformierung der Schaufeln sichtbar.

Weitere Schaufeln aus AM 355 gleichen Typs wurden den gleichen Behandlungsstufen unterworfen, jedoch wurde die Dauer der elektrolytischen Plattierung auf 12 min verlängert. Dabei wird eine Nickelplattierung von etwa 5  $\mu\text{m}$  Dicke abgelagert, und nach dem Aluminieren ist der Mantel etwas spröder als bei Applikation über der dünneren Nickelplattierung. Eine Nickelplattierung von 5  $\mu\text{m}$  Dicke entspricht der Mindestdicke, die in der US-PS 3 859 061 vorgeschlagen wird.

Die Nickelplattierung kann auch durch Dampfablagerung oder Ionenablagerung erfolgen, siehe US-PS 4 039 416 oder Papier Nr. 730 546 der Society of Automotive Engineers, (Gerald W. White, "Applications of Ion Plating"), oder durch Zerstäubung siehe das Papier RS "Sputtering" (Gerald W. White, 8. FAA International Aviation Maintenance Symposium, Oklahoma City, 8.11.1972). Auch nicht-elektrische Plattierung kann mit etwas schlechteren Ergebnissen ausgeführt werden, da hier die Plattierschichten Phosphor, Bor oder dergleichen enthalten. Die Mindestdicke der Nickelplattierung beträgt etwa 0,25  $\mu\text{m}$ . Die Elektroplattierung in engen Passagen erfolgt leicht mit Hilfe einer Anode in Drahtform, die durch das Innere der Passagen verläuft.

-21-

- Die Aluminierung kann erfolgen, indem man die Werkstücke in eine Packung zur Diffusionsbeschichtung gemäss Beispiel 4 einbettet, oder ausser Berührung, jedoch in Nachbarschaft dazu hält, wie bei den Beispielen 1, 2 und 3. Die Mindesttemperatur zum Aluminieren beträgt etwa 371 °C, und anstelle von Aluminiumchlorid können andere Aktivatoren verwendet werden.

#### Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 4 wird wiederholt mit folgenden Abweichungen:

anstelle von Aluminiumchlorid wird wasserfreies Aluminiumbromid als Aktivator verwendet.

Die Atmosphäre bei der Diffusion wird durch Argon anstelle von Wasserstoff gebildet.

Das Reinigen der Schaufeln erfolgt durch Entfetten mit Lösungsmittel anstelle der anodischen elektrolytischen Reinigung.

Die Aluminierung erfolgt bei 471 bis 482 °C, wobei man einen Mantel von etwa 17,8  $\mu$ m Dicke erhält.

Die Oberflächenrauhheit beträgt nach dem Aluminieren etwa 711 bis  $889 \cdot 10^{-6}$  mm. Andere Reinigungsverfahren wie einfaches Abblasen mit Glas können verwendet werden, wobei ähnliche Ergebnisse erzielt werden.

#### Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 4 wird wiederholt, jedoch wird das  $\text{NaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ersetzt durch  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , wobei die Mengen unverändert bleiben. Die resultierenden aluminierten Flügel

-22-

besitzen eine Oberflächenrauhheit etwa wie die Produkte von Beispiel 4 und noch grössere Korrosionsbeständigkeit.

Beispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 4 wird wiederholt, jedoch werden Flügelkörper aus AM 350 verwendet, das Nickelchlorid wird durch ein Gemisch aus 107 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 107 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ersetzt und der Salzsäuregehalt der Elektroplattierlösung wird auf 50 % erhöht; die Stromdichte bei der kathodischen Elektroplattierung beträgt  $1,1 \text{ A/cm}^2$ , es wird bei  $35^\circ\text{C}$  2 min lang elektroplattiert. Die Rauhheit des Produkts beträgt nur-etwa  $127$  bis  $254 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$  mehr als bei den unbeschichteten Flügelkörpern.

Die aluminierten Schaufeln können mit oder ohne Deckschicht gemäss den US-PSS 3 859 061, 3 958 046, 3 948 687, 3 764 371 und 4 141 760 verwendet werden. Die Deckschichten liefern nach dem Trocknen und Brennen im allgemeinen eine Oberfläche, die etwas glatter ist als die unbeschichtete Fläche. So verbessert eine Deckschicht enthaltend Blattaluminium gemäss Spalte 6 der US-PS 3 958 046, appliziert in einer Menge von  $0,3 \text{ mg/cm}^2$  auf das aluminierte Produkt gemäss Beispiel 4 der vorliegenden Beschreibung nach dem Brennen bei  $371^\circ\text{C}$  die Glätte um etwa  $51$  bis  $127 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$ . Eine solche Deckschicht auf einem rauheren, ähnlich aluminierten Werkstück, das keine dünne Nickel-Elektroplattierung besass, brachte die Oberfläch glätte herunter auf nahezu  $762 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$ .

Erhöht man die Anzahl der Deckschichten, so wird die Glätte weiter verbessert, jedoch erzielt man im allgemeinen keine

Glätte von wesentlich weniger als  $610 \cdot 10^{-6}$  mm. Eine Serie aus drei Schichten des erwähnten Blattaluminium-Überzugs auf dem Produkt von Beispiel 4 erhöht das Gesamtgewicht der Deckschicht auf 0,8 bis  $0,9 \text{ mg/cm}^2$  und ergibt eine Oberflächenglätte von nur etwa  $508 \cdot 10^{-6}$  mm.

Einige Deckschicht-Formulierungen liefern nach der Härtung hydrophobe Oberflächen, auf die eine weitere gleichmässige Schicht nur unter Schwierigkeiten oder überhaupt nicht aufgetragen werden kann. Die Teflon enthaltenden Formulierungen gemäss der US-PS 3 948 687 sind Beispiele solcher schwierigen Materialien. Jedoch nehmen Deckschichten, die mindestens etwa 5 Gew.% Blattaluminium oder mindestens etwa 0,1 Gew.% Netzmittel enthalten, das bei der Härtung nicht zerstört oder abgetrieben wird, weitere Beschichtungen einigermassen gut an.

Eine Art von Überzügen scheint einmalig bei der Applikation auf einer Deckschicht mit Blattaluminium, in dem eine aussergewöhnliche Glättungswirkung erzielt wird. So bringt eine wässrige Dispersion von kolloidaler Kieselsäure mit 14 % Kieselsäure, die ferner 15 % eines Bindemittels wie Magnesiumchromat oder Gemische aus Magnesiumphosphat und Magnesiumchromat oder Gemische enthält, die auch etwas freie Phosphor- oder Chromsäure enthalten, bei Applikation über Deckschichten oder anderen Schichten der gleichen Deckschicht die Glätte herunter auf  $254$  bis  $381 \cdot 10^{-6}$  mm. Eine solche Glätte scheint bei anderen Deckschichten nicht erzielbar, unabhängig davon, wieviel Lagen man anwendet.

Man erzielt somit eine Verbesserung um  $355 \cdot 10^{-6}$  mm, wenn man eine nicht-aluminierte Kompressorschaukel aus nicht-rostendem Stahl vom Typ 304 mit einer anfänglichen Rauhheit von  $1067 \cdot 10^{-6}$  mm

(nach Strahlen mit Glaskügelchen) auf folgende Weise beschichtet:

Beispiel 8

- (a) auf die Schaufeloberfläche wird eine Suspension aus der Aluminiumpaste gemäss Beispiel 1 der US-PS 3 318 716, dispergiert in der 30fachen Gewichtsmenge einer 4 %igen wässrigen Lösung von  $MgCrO_4$  aufgesprüht, wobei der Beschichtungsrückstand nach dem Trocknen etwa  $0,25 \text{ mg/cm}^2$  wiegt.
- (b) Die beschichtete Schaufel wird getrocknet und dann 10 min bei  $371$  bis  $427^\circ\text{C}$  gebrannt.
- (c) Die Stufen (a) und (b) werden mit der so gebrannten Schaufel wiederholt.
- (d) Die Stufen (a) und (b) werden nochmals wiederholt.
- (e) Auf die resultierende Schaufel wird eine 5 %ige Suspension von kolloidaler Tonerde in teflonfreier Magnesiumphosphat-/Chromsäurelösung gemäss Beispiel II der US-PS 3 948 687 aufgesprüht, wobei die Tonerdeteilchen eine Teilchengrösse unter 10 Mikron besitzen; dabei bleibt eine Schicht zurück, die nach dem Trocknen etwa  $0,6 \text{ mg/cm}^2$  wiegt.
- (f) die Trocknungs- und Brennstufe (b) wird wiederholt.
- (g) Die Stufe (e) wird wiederholt.
- (h) Trocknen und Brennen werden wiederholt.
- (i) Die Stufe (e) wird wiederholt.
- (j) Trocknen und Brennen werden wiederholt.

130014/1087

Die so beschichtete Schaufel zeigt eine Rauhheit von etwa  $711 \cdot 10^{-6}$  mm und stellt eine sehr brauchbare Kompressorschaufl für Düsenmotoren dar.

Die ungewöhnliche Oberflächenglättung wird erzielt durch Dispersionen, die etwa 1 bis 20 % Kieselsäure- oder Tonerdeteilchen von nicht mehr als etwa 25 Millimikron Teilchengröße besitzen, und ein wasserlösliches Bindemittel in mindestens gleicher Menge, bezogen auf die dispergierten Teilchen. Magnesiumchromat ist ein besonders brauchbares Bindemittel, da es starke Korrosionsschutzwirkung auf das metallische Werkstück ausübt. Bis zur Hälfte des Magnesiumchromats kann durch Magnesiumphosphat und/oder Chromsäure und/oder Phosphorsäure ersetzt werden. Härte und Kratzfestigkeit des Überzugs aus Blattaluminium werden ebenfalls durch solche kolloidalen Überschichtungen erheblich verbessert.

Diese glättende Wirkung von Deckschichten wird auf anderen Substraten wie z.B. Flügelkörpern aus nicht-rostendem Stahl Typ 410 bewirkt, die aluminiert wurden ohne Zuhilfenahme der dünnen Nickel- oder Kobalt-Elektroplattierung, wobei jedoch solche Elektroplattierungen von mindestens 0,25 µm Dicke bei altershärzbaren nicht-rostenden Stählen ein viel glatteres Produkt ergeben.

Die Zusammensetzung von Stahl AM 355 und anderer typischer altershärzender Stähle, die erfindungsgemäß verwendet werden können, wird nachstehend wiedergegeben (ASTM Publikation Nr. DC 9d, Oktober 1967).

- 26 -

Gruppe 1: Ferritische (martensitische) Stähle

Legierung

Nominale chemische Zusammensetzung %

	C	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Nb	W	Cb	Ti	Al	N	Zr	Y <sub>2</sub>	Al <sub>n</sub>
alterhsärtende nicht-rostende Stähle															
AM-350	0,10	1,00	0,40	16,30	4,25		2,15								Rest
AM-310	0,13	1,00	0,40	15,50	4,25		2,75								0,1
AM-315	0,13	1,00	0,40	15,50	4,25		2,75								0,1
AM-340	0,04	0,15	0,15	11,00	4,00						0,25				0,1
1L-SPH	0,04	0,30	0,40	15,00	4,00					0,25					3,1
17-SPH	0,04	0,30	0,40	16,00	4,25					0,25					3,1
18-SPH	0,07	0,30	0,30	17,00	2,10					1			1,10		3,1
17-SPH II															
7J112-3 Mo	0,04	0,05	0,05	12,75	8,10		2,2					1,10			
PH14-8 Mo	0,04	0,30	0,40	14,35	8,15		2,2								
PH13-1 Mo	0,05	0,30	0,30	13,10	7,10		2,2					1,10			
Pyromet X-14	0,03	0,10	0,10	13,00		20	3,0								
AFC-37	0,15			14,50			13	3,0							0,45
Stainless W	0,13			17,00	7,00							1,0	1,0		0,21
Elumin P	0,20	0,75	0,75	28,00	8,00		2,25								3,25
Elumin PD	0,10	0,75	0,75	28,00	8,00	6,5	2,25								3,1

Soll ein Werkstück aus nicht-rostendem Stahl aluminiert werden, so besteht eine sehr wirksame Vorreinigung in den folgenden Stufen, oder im Strahlen mit Tonerdegriff von 0,063 mm Teilchengröße.

Beispiel 9

Zunächst wird das Werkstück 1/2 min einer kathodischen Behandlung bei etwa  $0,55 \text{ A/cm}^2$  in 10 %iger wässriger Natriumcarbonatlösung ausgesetzt, dann erfolgt anodische Behandlung in der gleichen Lösung bei etwa gleicher Stromdichte während der gleichen Zeit, worauf das Werkstück mit Wasser gespült, in 10 %ige Natriumhydroxidlösung eingetaucht wird, dann in ein 1:1-Gemisch

- 27 -

aus konzentrierter Salzsäure und Wasser, worauf erneut mit Wasser gespült wird. Das gereinigte Werkstück mit einer Oberflächenrauhheit von etwa  $457 \cdot 10^{-6}$  mm ist bereit zur Plattierung in einem sauren Nickelsalzbad unter Aufnahme von etwa  $0,5 \text{ mg/cm}^2$ , wobei man eine Nickelschicht von etwa  $1,78 \mu\text{m}$  erhält. Nach dem Spülen und Trocknen kann in der Pulverpackung gemäss Beispiel 4 30 Std. bei  $466$  bis  $477^\circ\text{C}$  aluminiert werden, wobei man einen aluminierter Mantel von etwa  $17,8 \mu\text{m}$  Dicke mit einer Oberflächenrauhheit von etwa  $559$  bis  $584 \cdot 10^{-6}$  mm erhält. Die Aluminierungsstufe in obigen Beispielen kann in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden, indem man das Werkstück in eine aktivierte Pulverpackung einbettet unter Wärmzufuhr, die die Diffusionsbeschichtstemperatur bewirkt und die Diffusionsbeschichtung in etwa 50 min oder weniger zu Ende führt. Während dieser kurzen Zeit beginnt der Aktivator in der Packung relativ rasch zu verdampfen, was etwa 45 min andauert, auch wenn er in der Packung nur in einer Konzentration von 0,5 Gew.% vorliegt, und die Bildung der Diffusionsbeschichtung verläuft äusserst schnell. Ein aluminierter Mantel von  $51 \mu\text{m}$  entsteht im Verlauf von nur etwa 30 min nach Beginn der Erhitzung des Werkstücks auf  $982^\circ\text{C}$  in einer Packung aus

10 Gew.% Aluminiumpulver von etwa 100 Mikron Teilchengrösse  
45 Gew.% Chrompulver von etwa 10 Mikron Teilchengrösse  
50 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von etwa 100 Mikron Teilchengrösse

wobei 0,5 % Ammoniumchlorid, bezogen auf das Packungsgewicht beigemischt sind, falls das Werkstück im Verlauf von 15 min die Temperatur von  $982^\circ\text{C}$  erreicht.

- 28 -

Vorzugsweise sollte das Werkstück während der Erhitzung von nicht mehr als 12,5 mm aktivierter Packung bedeckt sein, da die Packung als thermische Isolierung wirkt und das Eindringen der Wärme zum Werkstück von den Wänden der Muffel her verlangsamt. Ist das Werkstück in eine Packung eingebettet, die sich in einer zylindrischen Muffel von 18 cm Länge und 5 cm Durchmesser befindet, so dass etwa 12,5 mm dicke Packung das Werkstück umgibt, so bewirkt eine Wärmezufuhr in einer Menge von mindestens etwa 110 000 Cal./Std./kg Werkstück die erwünschte Aufheizung auf Temperaturen von bis zu 982 °C. Während dieser Aufheizung können eines oder beide Enden der Muffel lose bedeckt sein, damit Gase entweichen können, und die Muffel kann sich in einer grösseren Muffel befinden, durch die Wasserstoff oder Argon mit niedriger Geschwindigkeit geführt werden, um die entweichenden Gase wegzuführen.

Es ist nicht erforderlich, das Werkstück derart anzuordnen, dass es sich in einem Abstand innerhalb 6,35 mm von der Muffel befindet, wie in der US-PS 3 824 122 angegeben. In der Tat wird das Vorliegen einer 12,5 mm dicken bedeckenden Packung bevorzugt, wenn man eine schnelle Diffusionsbeschichtung gemäss vorliegender Erfindung ausführen will, da dies die Anwesenheit von ausreichend Verstärker sicherstellt, auch wenn der Verstärkergehalt der Packung nur 0,5 Gew.% oder weniger beträgt. Der Verstärkergehalt kann erhöht werden, z.B. auf 1 oder 2 %, ferner kann Verstärker zusätzlich oder alternativ zu Metallpulver zugegeben werden, der auf den Wänden des durch Diffusion zu beschichtenden engen Hohlraums abgelagert wird.

Eine zur schnellen Diffusionsbeschichtung gemäss den Beispielen 4, 5 und 6 gepackte Muffel kann eine Vielzahl Werkstücke enthalten, und man muss nicht jedes Werkstück in die eigene, sorg-

fältig dimensionierte und eng ansitzende Muffel legen, wie dies die US-PS 3 824 122 vorschlägt.

Die Diffusionsbeschichtung bei niedriger Temperatur gemäss Beispiel 4 wird in kurzen Zeiträumen noch besser ausgeführt; im allgemeinen benötigt man nicht mehr als 45 min Erhitzungszeit, um das Werkstück auf Temperatur zu bringen und einen aluminierter Mantel von mindestens 25  $\mu$ m Dicke zu erzeugen. Dünneren Mantel benötigen nur etwa 30 min oder sogar weniger.

Um weitere Zeit einzusparen, wird das Abkühlen der Muffel am besten ausgeführt, indem man sie aus dem Ofen zieht. An Raumluft und mit Hilfe von Flush-Gasströmen zwischen den Muffeln kühlte sich die vorstehend beschriebene zylindrische Muffel in etwa 15 min auf einen solchen Wert ab, dass die äussere Muffel geöffnet und die innere entnommen, der Atmosphäre ausgesetzt und entleert werden kann. Auf diese Weise dauert die gesamte Diffusionsbeschichtung, einschliesslich vollständiger Abkühlung, nur etwa 1 Std. oder 65 min. Diese Werte stehen neben den 1 1/2 Std., die man gemäss US-PS 3 824 122 nur als Erhitzungszeit benötigt. Die Abkühlung kann auch beschleunigt werden, indem man Luft über die Muffel leitet oder diese in eine Abkühlflüssigkeit wie Wasser eintaucht.

Für: Alloy Surfaces Company, Inc., Wilmington,  
Delaware, V.St.A.

  
Dr. H.J. Wolff  
Rechtsanwalt

- 30 -

Zusammenfassung:

Die Diffusionsbeschichtung der Innenfläche eines Werkstücks, die nur durch eine sehr enge Passage zugänglich ist, wird auf einfache Weise bewirkt, indem man die Fläche mit einer gleichmässigen Schicht aus Teilchen des einzudiffundierenden Metalls beschichtet und dann das so vorbereitete Werkstück in einer Diffusionsbeschichtungsatmosphäre bei Diffusionsbeschichtungstemperatur hält.

Nummer: 30 33 074  
Int. Cl.<sup>3</sup>: B 05 D 7/22  
Anmeldetag: 3. September 1980  
Offenlegungstag: 2. April 1981

- 31 -

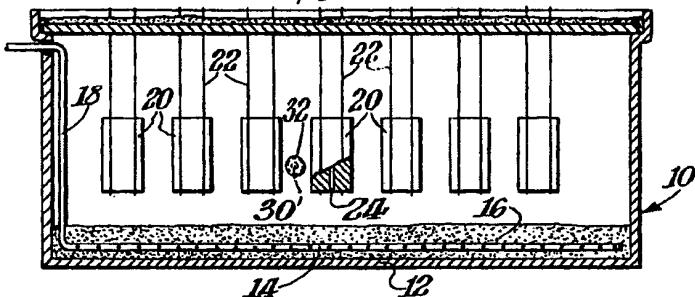
RECHTSANWEIT

BEAL, WOLFF & BEIL  
RECHTSANWEIT  
ADELONSTRASSE 58  
6230 FRANKFURT AM MAIN 80

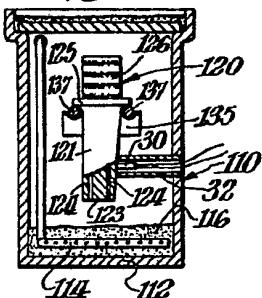
Betr.: Patentanmeldung P 30 33 074.6  
Alloy Surfaces Company, Inc.  
- unsere Nr. 23 088 -

3033074

*Fig. 1.*



*Fig. 2.*



130014/1087